

Method for growing thin oxide films

Patent Number: US6632279
 Publication date: 2003-10-14
 Inventor(s): KUKLI KAUPPO (FI); RAHTU ANTTI (FI); LESKELA MARKKU (FI); RITALA MIKKO (FI)
 Applicant(s): ASM MICROCHEMISTRY OY (US)
 Requested Patent: JP2001172767
 Application Number: US20000687355 20001013
 Priority Number(s): FI19990002223 19991014
 IPC Classification: C30B25/14
 EC Classification: C30B25/18; C23C16/02B2; C23C16/02H; C23C16/40; C30B25/02+29/16
 Equivalents: FI992223

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

REFERENCE TO RELATED APPLICATION

[0002] This application claims priority under 35 U.S.C. [section]119(a) to Finnish patent application number 19992223, filed Oct. 14, 1999.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] 1. Field of the Invention

[0004] The present invention relates to the fabrication of oxide films by the Atomic Layer Epitaxy (ALE) process, which is generally also known by the name of Atomic Layer Deposition (ALD). The invention relates in particular to a process for the fabrication of thin oxide films by the ALD method by using an oxygen-containing organometallic compound as the oxygen source material.

[0005] 2. Description of the Related Art

[0006] The continual decrease in size of microelectronics components is leading to a situation in which SiO₂ can no longer be used as the gate oxide in metal oxide semiconductor field effect transistors (MOSFET), since, in order to achieve the required capacitances, the SiO₂ layer should be made so thin that the tunneling current would grow detrimentally high in terms of the functioning of the component. To avoid this problem, SiO₂ has to be replaced with an insulator having a higher dielectric constant. In this case, the insulator may be in a thicker layer than SiO₂.

[0007] Materials having sufficiently high dielectric constants are numerous, but there is the problem that the insulator must be prepared on top of silicon so that:

[0008] either a very thin or no SiO₂ layer forms between the silicon and the insulator, which reduces the total capacitance according to the equation

[0009] $1/C(\text{tot}) = 1/C(\text{insulator}) + 1/C(\text{SiO}_2)$,

[0010] there are very few electrically active error states on the interface between the silicon and the insulator, because the charge trapped in them has a negative effect on transistor properties such as threshold voltage, transconductance and stability, and

[0011] the thickness and uniformity of the insulator are precisely controlled.

[0012] Without a thin SiO₂ layer on the interface between the silicon and the insulator it is difficult to produce a situation in which there would be very few electrically active error states on the interface. Thus it would be preferable that the structure of the interface would be an Si-SiO₂ insulator wherein the thickness of the SiO₂ layer would be one or two atom layers.

[0013] When an oxide film is deposited on silicon, the surface of the silicon tends to oxidize, forming a SiO₂ layer which is too thick. The oxidation of silicon may be due to reactions with the oxygen source used in the process, reactions with the oxide insulator, or diffusion of oxygen. If the insulator selected is a metal oxide thermodynamically more stable than SiO₂ (e.g. ZrO₂, HfO₂, Al₂O₃), oxidation can take place only under

the effect of the oxygen source used in the deposition process. On the other hand, if the process is carried out at a sufficiently low temperature, the formation of an SiO₂ layer may be hindered kinetically even if it were thermodynamically possible.

[0014] ALD (ALE, ALCVD) is a process, described, for example, in U.S. Pat. No. 4,058,430, for the growing of thin films. In the process, a thin film is deposited by means of alternating saturated surface reactions. These reactions are implemented by directing gaseous or vaporized source materials alternately into the reactor and by rinsing the reactor with an inert gas between the source material pulses (T. Suntola, Thin Solid Films 215 (1992) 84; Niinistö et al., Materials Science and Engineering B 41 (1996) 23). Since the film grows through saturated surface reactions, the growth is self-controlled, in which case controlling the film thickness by the number of reaction cycles is precise and simple. Films deposited by the ALD process are of uniform thickness over even large surface areas, and their conformality is excellent. Process technology and equipment are commercially supplied under the trade mark ALCVD(TM) by ASM Microchemistry Oy, Espoo, Finland.

[0015] The metal source materials used in the oxide processes in ALD are metal compounds of many types, in particular halides, alkoxides, [beta]-diketonates, alkyls, or cyclopentadienyls (for example, M. Leskelä and M. Ritala, Journal de Physique IV 9 (1999) Pr8-837; Niinistö et al., Materials Science and Engineering B 41 (1996) 23). The most commonly used oxygen source materials are water, hydrogen peroxide and ozone. Alcohols, oxygen and nitrous oxide have also been used. Of these, oxygen reacts very poorly at the temperatures below 600[deg.] C. commonly used, but the other oxygen sources are highly reactive with most of the metal compounds listed above. On the other hand, these oxygen sources may also oxidize the silicon surface, thus producing the excessively thick intermediate layer of SiO₂ previously described between the silicon and the oxide film.

[0016] The total reaction of a typical pair of source materials, a metal oxide and water, can be presented in the following form

[0017] $M(OR)_a + a/2 H_2O \rightarrow MO_{a/2} + a ROH$,

[0018] where M stands for a metal, R is a hydrocarbon, and a is the valence of the metal M. Metal alkoxides may also break down thermally, producing the corresponding metal oxides. However, this is not desirable in the ALD process, because the most important characteristic-self-control of the deposition-is lost through thermal breakdown.

[0019] Drozd et al. in their article describe an ALD process in which an oxide made up of oxides of aluminum and chromium is produced by exposing a substrate consisting of a silicon crystal to alternate pulses of chromyl chromide (CrO₂Cl₂) and trimethyl aluminum (Al(CH₃)₃) (Drozd et al., Applied Surface Science 82/83 (1994) 587). However, relatively few metal oxochlorides are volatile at temperatures below 500[deg.] C., a fact which limits the usability of processes of this type in particular in applications of the semiconductor industry, where process temperatures above 500[deg.] C. are not desirable.

[0020] The object of the present invention is to eliminate the problems associated with the prior art and to provide an entirely novel solution to the problem of growing thin oxide films by ALD.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0021] One aspect of the invention involves a method for growing thin oxide on the surface of a substrate. The surface of the substrate is alternately reacted with a metal source material and an oxygen source material. Advantageously, the oxygen source material is a boron, silicon, or metal compound which has at least one organic ligand and where an oxygen is bonded to at least one boron, silicon or metal atom.

[0022] According to the first preferred embodiment of the method of the invention, oxygen-containing organometallic compounds (M(OR)_a) are used in the process not only as the oxygen source material but also as a second metal source material. The oxygen-containing organometallic compounds react with the metal compound used as the metal source material. According to the first embodiment of the invention, the same metal is used in the oxygen source material and the metal source material.

[0023] According to a second preferred embodiment of the invention, different metals are used, in which case more complicated oxide structures can be grown. According to a third preferred embodiment of the invention, the metal source material also contains oxygen. In this case the source materials are preferably two alkoxides.

[0024] According to a fourth preferred embodiment of the invention, a protective layer is deposited on the surface of a readily oxidizing substrate material. The protective layer is typically fewer than 20, preferably fewer than 10, and especially preferably approximately 1-5 atom layers thick. When the substrate has been covered with a film thus deposited, the deposition is continued by some other process, for example, by using water or hydrogen peroxide as the oxygen source material.

[0025] According to a fifth preferred embodiment of the invention, the substrate material, typically silicon, is treated in order to remove the native oxide before the growing of the film.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0026] FIG. 1 shows a graph of the growth rate and the refractive index as functions of the $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ pulse time; and

[0027] FIG. 2 shows a graph of the $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ composition ratios and the chlorine residues, determined by the EDX method, as a function of the $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ pulse time.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

[0028] The present invention is based on the idea of using in the ALD process oxygen source materials which react well with a metal compound but which are less active as regards the oxidation of the substrate. Such oxygen sources include organometallic compounds in which the oxygen atom(s) is (are) bound to a metal, i.e. compounds which comprise at least one organic ligand and in which the metal atom(s) is (are) bound to oxygen. Metal alkoxides are preferably used.

[0029] Considerable advantages are achieved by means of the invention. Owing to the new oxygen source materials, ALD can also be exploited in applications in which present-day oxygen source materials cause problems, for example, by oxidizing the substrate surface. Since oxygen is bound directly to the metal in the metal compounds to which the invention relates, oxidation of the substrate surface presupposes the breaking of the metal-oxygen bond. On the other hand, the metal-oxygen bond can be affected by the selection of the metal and the compound type. Thus, for example, according to the present invention, thin oxide films can be deposited on silicon surfaces by ALD. Volatile organometallic compounds usable as oxygen-containing source materials, in particular metal alkoxides, are known for most metals. Thus the introduction of various metal ions into the oxide structure is possible by the process according to the present invention.

[0030] Films can be grown rapidly by the process according to the invention. The typical growth rate is, depending on the deposition temperature and the source materials, approximately 0.1-2, typically 0.5-1.4 per cycle.

[0031] The properties of the films deposited by the process correspond to those of films deposited by other processes. Thus the dielectric constant of the thin oxide films is sufficient for many uses in microelectronics.

[0032] The invention is discussed below in greater detail with the help of the accompanying graphs.

[0033] FIG. 1 shows the growth rate and the refractive index as functions of the $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ pulse time. FIG. 2 shows the $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ composition ratios and the chlorine residues, determined by the EDX method, as a function of the $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ pulse time.

[0034] It is possible to deposit thin oxide films on various surfaces with the embodiments of the method according to the present invention. For example, it is possible to coat glass, iron or steel. Semiconductor materials, such as gallium arsenide (GaAs) and silicon, are also suitable substrates for the film. The advantages of the invention are, however, clearest in the treatment of surfaces the excessive oxidation of which is not desirable and which, however, tend to be oxidized when conventional oxygen source materials are used. Thus, according to a preferred embodiment of the invention, the process is used for depositing thin oxide films on silicon surfaces.

[0035] According to the principles of the ALD process, the deposition of a thin film is carried out by means of alternating saturated surface reactions. These reactions are implemented by directing gaseous or vaporized source materials alternately into the reactor and by rinsing the reactor with an inert gas between the source material pulses.

[0036] In the option according to the invention, thin oxide films are deposited at a temperature which is so high that, when becoming adsorbed to the substrate surface, a vaporized source material reacts with a molecule layer of a second source material, or that a vaporized source material becomes adsorbed as such and reacts with a second source material directed to the substrate surface in the subsequent step. On the other hand, the temperature should be so low that thermal breakdown of the source material will not occur, or that its significance in terms of the total growth rate of the film is very small. As regards metal alkoxides, this means that the process is carried out at approximately 200-600[deg.] C., preferably approximately 250-500[deg.] C.

[0037] It is required that the source materials used in the ALD process can be vaporized and that they react readily with the other source material or materials selected for the process.

[0038] In the context of the present invention, by "metal source material" is meant a source material in which the metal, boron or silicon atom will be in the formed oxide, and by "oxygen source material" is meant a source material which provides the oxygen for the forming oxide. It is, however, to be noted that the oxygen source material preferably serves as a second metal source, in which case the metal or semi-metal present in the oxygen source material is also present as the metal atom in the oxide. On the other hand, the metal source material may also contain oxygen, in which case it can also react into oxide.

[0039] By "metal compound" is meant compounds of metals and, for the sake of simplicity, also compounds of boron and silicon. For the same reason, the term "metal" in the context of the present

invention covers not only the metals defined in the Periodic Table of the Elements but also boron and silicon. "Cycle" or "deposition cycle" for its part denotes a sequence wherein a metal source material is fed into the reactor, the reactor is rinsed with an inert gas, an oxygen source material is fed into the reactor, and the reactor is rinsed with an inert gas. Instead of rinsing, the reactor may also be emptied of the preceding source material by pumping before the feeding in of the subsequent source material.

[0040] The oxygen source material is an alkoxide, diketonate, triketonate, tropolonate, carboxylate, ester, quinone (in particular orthoquinone complex), catecholate complex or carbamate of any metal in the Periodic Table capable of forming a volatile compound of the type concerned. It is equally possible to use an organic metal compound where at least one group different from the others is bound to the metal.

[0041] Preferably the oxygen source material used is a compound according to Formula II

[0042] $Mx(OR)_a$ (II)

[0043] Formula III

[0044] $Mx(OR)_a-zYz$ (III)

[0045] Formula IV

[0046] $Mx(OR)_aLy$ (IV)

[0047] or Formula V

[0048] $Mx(OR)_a-zYzLy$ (V)

[0049] In Formulae II-V

[0050] M is any metal of the Periodic Table of the Elements, boron and/or silicon, the M's may be mutually the same or different

[0051] x is an integer describing the number of the M atoms, which number may be 1, 2, 3 or 4,

[0052] R is a hydrocarbon group, the R's may be the same or different,

[0053] a is the valence (sum of valences) of the metal(s), boron and/or silicon,

[0054] z is an integer 1-6, in which case $a-z \geq 0$,

[0055] Y is a ligand having a negative charge, but not an alkoxide,

[0056] L is a neutral adduct ligand which bonds to M by one or several of its atoms, and

[0057] y is an integer 1-6 and describes the number of bonding ligands. Formulae II-V are gross formulae. At the molecular level the compounds may be oligomers, such as dimers, trimers, or tetramers.

[0058] Metal M thus belongs to group 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 or 12 according to the IUPAC-recommended group classification of the Periodic Table of the Elements, or it is boron, aluminum, silica, gallium, germanium, indium, tin, antimony, thallium, lead, bismuth or polonium. It is to be noted that the metal may also be a lanthanide. Thus the metal may be, for example, lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, francium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, radium, scandium, yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium, actinium, thorium, protactinium, uranium, neptunium, plutonium, americium, curium, berkelium, californium, einsteinium, fermium, mendelevium, nobelium, lawrencium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, iron, ruthenium, osmium, cobalt, rhodium, iridium, nickel, palladium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium or mercury.

[0059] Typically it is desired to grow oxides of titanium, zirconium, tantalum, hafnium, niobium, aluminum, silicon, magnesium, calcium, strontium, barium, lead, bismuth or yttrium, or mixtures thereof.

[0060] Preferably, oxides of titanium, zirconium, tantalum, hafnium, niobium, aluminum or silicon, or mixtures thereof, are grown.

[0061] The same compound may have several atoms of the same metal or several different metal atoms. Typically there are a maximum of four metal atoms and a maximum of two different metals. Preferably there are one or two metal atoms.

[0062] R is a substituted or unsubstituted, cyclic, linear or branched, alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxy, thio, amino, cyano or silyl group. Typically R is a linear or branched C1-C10 alkyl. Preferably R is ethyl, propyl, isopropyl, butyl, tert-butyl or isobutyl.

[0063] According to a preferred embodiment of the invention, the oxygen source material used is a metal alkoxide according to Formula II, specifically a secondary or tertiary alkoxide. Examples of suitable compounds include tantalum pentaethoxide ($Ta(OC_2H_5)_5$), titanium tetraisopropoxide ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), aluminum triethoxide ($Al(OC_2H_5)_3$), and aluminum tri-isopropoxide ($Al(OCH(CH_3)_2)_3$).

[0064] The ligand Y in a compound according to Formulae II and V is preferably, [beta]-diketonate or a corresponding sulfur or nitrogen compound, a hydride, an alkyl, in particular methyl, ethyl, propyl or isopropyl, a perfluoroalkyl, halide, amide, alkoxide, carboxylate, Schiff base, cyclopentadienyl or its derivative.

[0065] Especially preferably Y is a halide such as fluoride, bromide, chloride or iodide, a hydride, methyl, ethyl, 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate, 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedionate, 4,4'-(ethane-1,2-idyl-imido)bis(pent-3-ene-2-one),

pentamethylcyclopentadienyl, 2,4-pentadionate, or 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedionate.

[0066] The ligand L in a compound according to Formulae IV and V is preferably

[0067] (i) a hydrocarbon,

[0068] (ii) an oxygen-containing hydrocarbon,

[0069] (iii) a nitrogen-containing hydrocarbon,

[0070] (iv) a sulfur-containing hydrocarbon,

[0071] (v) a phosphorus-containing hydrocarbon,

[0072] (vi) an arsenic-containing hydrocarbon,

[0073] (vii) a selenium-containing hydrocarbon and/or

[0074] (viii) a tellurium-containing hydrocarbon.

[0075] Most preferably L is,

[0076] (a) an amine or polyamine [chemical formula - see original document]

[0077] (b) a bipyridine

[0078] (c) a ligand which is described by formula

[0079] VI

[0080] in which formula G is -O-, -S- or NR-, where R is hydrogen or a substituted or unsubstituted, cyclic, linear or branched, alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxy, thio, cyano or silyl group. The cyclic or aromatic ring of R may contain a heteroatom. The ligand presented in Formula VI may also have, bonded to the carbon atoms, either hydrogen or an R-like substituent.

[0081] (d) an ether, polyether, thioether or polythioether.

[0082] It is to be noted that in the ALD process the metal-oxygen bond will not break but instead the O-R bond, i.e., specifically in the case of alkoxides the oxygen-carbon bond, will break. By a selection of the metal so that the metal-oxygen bond is strong, it is possible to prevent or at least minimize the oxidation of the substrate surface. In general, the metal-oxygen bond is, for example, specifically in alkoxides thermodynamically quite strong; for example, in titanium alkoxides the average Ti-O bond energy is 104 kcal/mol, although it is kinetically labile, enabling ligand exchange reactions to take place.

[0083] The metal source material used for the thin oxide film is a compound of any of the abovementioned metals of the Periodic Table of the Elements.

[0084] The metal source material is typically a compound according to Formula VII of any of the above-mentioned metals.

[0085] M^bX_b

[0086] In Formula VII

[0087] M' is any metal of the Periodic Table of the Elements or boron or silicon, as stated above,

[0088] b is the valence of M', and

[0089] X is a negatively charged ligand, for example a halide (F, Cl, Br, I), hydride, alkylamide

[0090] NR₂, alkoxide, aryloxy, alkyl, cyclopentadienyl or [beta]-diketonate. The X's may be mutually the same or different.

[0091] The preferred compound type varies according to the metal, but in general halides, in particular chlorides, or alkoxides are most preferably used.

[0092] According to the first preferred embodiment of the invention, oxygen-containing organometallic compounds (M(OR)_a) are used in the ALD process not only as the oxygen source material but also as a second metal source material. The oxygen-containing organometallic compounds react with the metal compound used as the metal source material:

[0093] $bM(OR)_a + aM^bX_b \rightarrow MbM^aO(a+b)/2 + (a+b)RX$ (VIII)

[0094] It is to be noted that the metals M and M' may be mutually the same or different. The compounds used may be, for example, a metal alkoxide and an alkyl compound of a metal.

[0095] According to the first embodiment of the invention, the same metal is used in the oxygen source material and the metal source material, in which case, for example, TiO₂ grows through the following alternating surface reactions:

[0096] $(-O)_2Ti(OR)_2 + TiCl_4 \rightarrow (-O)_2Ti(-O)_2TiCl_2 + 2 RCl$ (IX)

[0097] $(-O)_2Ti(-O)_2TiCl_2 + Ti(OR)_4 \rightarrow (-O)_2Ti(-O)_2Ti(-O)_2Ti(OR)_2 + 2 RCl$ (X)

[0098] where - indicates the surface and $(-O)_2Ti(-O)_2Ti(-O)_2Ti(OR)_2 = (-O)_2Ti(OR)_2$, i.e., at the end of the two-step reaction cycle the initial state is arrived at with respect to the surface composition so that the film thickness has increased by the amount of the surface composition so that the film thickness has increased by the amount of the unit $Ti(-O)_2Ti(-O)_2$.

[0099] According to a second preferred embodiment of the invention, different metals are used, in which case more complicated oxide structures can be grown. For example, ZrCl₄ can be used as the metal source material and an organometallic compound of titanium as the oxygen source material in accordance with Formulae XI and XII.

[0100] $(-O)_2Ti(OR)_2 + ZrCl_4 \rightarrow (-O)_2Ti(-O)_2ZrCl_2 + 2 RCl$ (XI)

[0101] $(-O-)2Ti(-O-)2ZrCl_2+Ti(OR)_4 \rightarrow (-O-)2Ti(-O-)2Zr(-O-)2Ti(OR)_2+2 RCl$ (XII)

[0102] According to a third preferred embodiment of the invention, the metal source material also contains oxygen. In this case the source materials are preferably two alkoxides. In a reaction of two alkoxides it is impossible to say which one of the source materials introduces the oxygen into the forming oxide. It is, however, clear that a portion of the oxygen present in the alkoxides, either one of them or both, exits the system without binding to the oxide, for example, as shown in Formula XIII.

[0103] $M(OR)_a+M(OR)_a \rightarrow 2 MO_{a/2}+aROR$ (XIII)

[0104] where R stands for the same as R in Formulae II-V above. R and R may be mutually the same or different.

[0105] One option according to the invention is one wherein two metal alkoxides react with each other, in which case the metals may be mutually different or the same:

[0106] According to a fourth preferred embodiment of the invention, by the process according to the invention there is deposited on the surface of a readily oxidizing substrate material a protective layer, typically fewer than 20, preferably fewer than 10, and especially preferably approximately 1-5 atom layers. When the substrate has been covered with a film thus deposited, the deposition is continued by some other process, for example, by using water or hydrogen peroxide as the oxygen source material. The film grown by the other method may be by its structure or composition the same as or different from the protective thin oxide film. By the procedure according to the embodiment it is possible to optimize, for example, the film growth rate and/or the purity of the film.

[0107] According to a fifth preferred embodiment of the invention, the substrate material, typically silicon, is treated in order to remove the native oxide before the growing of the film. When the silicon surface is subjected to the treatment, in which it is etched in an HF solution, is rinsed with ion-exchanged water, and is blown dry, the native oxide is removed and the surface becomes hydrogen terminated. Another alternative is to heat the silicon substrate in UHV conditions to such a heat that the native oxide sublimates, leaving a bare silicon surface, whereafter the substrate is transferred inertly, without exposure to air, to the ALE reactor, where an oxide film is deposited on it by the process according to the invention.

[0108] The following examples describe the invention in greater detail.

EXAMPLE 1

[0109] Ta₂O₅ films were grown in a flow-type F-120 ALE reactor (ASM Microchemistry Oy) at temperatures of 275 and 325[deg.] C. The source materials used were tantalum pentachloride (TaCl₅) and tantalum pentaethoxide (Ta(OC₂H₅)₅). TaCl₅ was vaporized in the reactor by heating it to 90[deg.] C., and Ta(OC₂H₅)₅ respectively at 105[deg.] C.

[0110] The growing of Ta₂O₅ films was implemented according to the principle of the ALE process by means of alternate TaCl₅ and Ta(OC₂H₅)₅ pulses. The durations of the pulses were 0.3 s (TaCl₅) and 0.7 s (Ta(OC₂H₅)₅), and the subsequent rinsing times were respectively 0.2 s and 1.0 s. The deposition temperatures were 275 and 325[deg.] C.

[0111] The films grew at rates of 0.13 /cycle (275[deg.] C.) and 0.5 /cycle (325[deg.] C). According to XRD measurements they were amorphous. According to TOF-ERDA (Time-of-Flight Elastic Recoil and Detection Analysis) and EDX (Energy dispersive x-ray spectroscopy) measurements, a 160 nm thick film grown at 275[deg.] C. contained approximately 6.0 at. % chlorine, and its permittivity as measured from the structure ITO/Ta₂O₅/Al (ITO=indium-tin oxide) was relatively low, 18. Instead, a 250-nm-thick film grown at 325[deg.] C. contained less than 3 at. % chlorine, and its permittivity was 23. The refractive indices of the films were 2.08 (275[deg.] C.) and 2.17 (325[deg.] C.).

EXAMPLE 2

[0112] Ti_xZr_yO_z films were grown at 300[deg.] C. in the ALE reactor mentioned in Example 1. The source materials used were zirconium tetrachloride (ZrCl₄) and titanium tetraisopropoxide (Ti(OCH(CH₃)₂)₄). ZrCl₄ was vaporized in the reactor by heating it to 170[deg.] C. and Ti(OCH(CH₃)₂)₄ respectively at 40 [deg.] C.

[0113] The deposition of the Ti_xZr_yO_z films was implemented according to the principle of the ALE process by means of alternating ZrCl₄ and Ti(OCH(CH₃)₂)₄ pulses. The duration of the ZrCl₄ pulse was maintained constant at 0.2 s, and the length of the Ti(OCH(CH₃)₂)₄ pulse was varied within the range of 0.2-2.0 s. The rinsing time between the pulses was 0.5 s.

[0114] FIG. 1 shows how the growth rate, the refractive index, and the Zr/(Zr+Ti) composition ratio and chlorine residues determined by the EDX method changed according to the Ti(OCH(CH₃)₂)₄ pulse time. With Ti(OCH(CH₃)₂)₄ pulses of over 0.5 s, both the growth rate (1.2 /cycle) and the, composition (Zr/(Zr+Ti) 0.45) were constant. The chlorine residues in all the films were below 1 at. %. The growth rate achieved in the process was substantially higher than that achieved in corresponding processes using water as a source material: Ti(OCH(CH₃)₂)₄-H₂O 0.3 /cycle and ZrCl₄-H₂O 0.5 /cycle.

[0115] According to XRD measurements, the films were amorphous. The permittivity measured from the structure ITO/Ti_xZr_yO_z/Al was 43.

EXAMPLE 3

[0116] Al₂O₃ films were grown by the processes according to Examples 1 and 2 by using as the source materials aluminum trichloride (AlCl₃) and either aluminum triethoxide (Al(OC₂H₅)₃) or aluminum tri-isopropoxide (Al(OCH(CH₃)₂)₃). The vaporizing temperatures used were 80[deg.] C. (AlCl₃), 135[deg.] C. (Al(OC₂H₅)₃), and 110[deg.] C. (Al(OCH(CH₃)₂)₃). When aluminum ethoxide was used, an Al₂O₃ film did not grow at 300[deg.] C., but at 400[deg.] C. a growth rate of 0.7 /cycle was achieved. Instead, when aluminum isopropoxide was used, the growth succeeded already at 300[deg.] C. at a rate of 0.7 /cycle. In each case, approximately 2 at. % of chlorine was left in the films.

EXAMPLE 4

[0117] Al₂O₃ films were grown by the processes according to the preceding examples by using as the source materials two aluminum alkoxides, i.e., aluminum triethoxide and aluminum isopropoxide. The deposition temperature was 300[deg.] C. and the growth rate was 1.2 /cycle.

EXAMPLE 5

[0118] Al₂O₃ films were grown by the processes according to the preceding examples by using as the source materials trimethyl aluminum (Al(CH₃)₃) and aluminum tri-isopropoxide. The deposition temperature was 300[deg.] C. and the growth rate obtained was 1.3 /cycle.

EXAMPLE 6

[0119] Zr_xSi_yO_z films were grown by the processes according to the preceding examples by using as the source materials ZrCl₄ (vaporization temperature 170[deg.] C.) and silicon tetraethoxide (Si(OC₂H₅)₄), the latter being fed into the reactor from an external, thermostatically controlled (45[deg.] C.) source via heated pipes. The deposition temperature was 500[deg.] C., in which case the growth rate obtained with source material pulses of 1.0 s and rinsing of 0.5 s was 0.5 /cycle, and the films contained approximately 20 at. % of zirconium, 13 at. % of silicon, 64 at. % of oxygen, 2 at. % of chlorine and less than 0.1 at. % of carbon and hydrogen.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Claims

What is claimed is:

[0120] 1. A process for the fabrication of oxide films on a readily oxidized substrate, comprising: depositing a protective thin oxide film onto the substrate by an atomic layer deposition process comprising alternately reacting the surface of the substrate with a metal source material and an oxygen source material, wherein the oxygen source material is a boron, silicon or metal compound which has at least one organic ligand and wherein an oxygen is bonded to at least one boron, silicon or metal atom; and depositing a second oxide film on the substrate by a second process employing a different oxygen source, wherein the protective thin oxide film protects the surface of the substrate from oxidation during deposition of the second oxide film.

[0121] 2. A process according to claim 1, wherein the thickness of the protective thin oxide film is 1-20 atom layers thick.

[0122] 3. A process according to claim 1, wherein the thickness of the protective thin oxide film is 1-10 atom layers thick.

[0123] 4. A process according to claim 1, wherein the thickness of the protective thin oxide film is 1-5 atom layers thick.

[0124] 5. The process of claim 1, wherein the protective thin oxide film and the second oxide film have the same composition.

[0125] 6. The process of claim 1, wherein the protective thin oxide film and the second oxide film have a different composition.

[0126] 7. The process of claim 1 wherein the oxygen source material used in the second process is selected from the group consisting of water and hydrogen peroxide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2001-172767(P2001-172767A)
(43)【公開日】平成13年6月26日(2001. 6. 26)
(54)【発明の名称】酸化物薄膜の成長方法
(51)【国際特許分類第7版】

C23C 16/40
16/02
16/18
H01L 21/316

【FI】

C23C 16/40
16/02
16/18
H01L 21/316 X

【審査請求】未請求

【請求項の数】17

【出願形態】OL

【全頁数】9

(21)【出願番号】特願2000-315409(P2000-315409)

(22)【出願日】平成12年10月16日(2000. 10. 16)

(31)【優先権主張番号】19992223

(32)【優先日】平成11年10月14日(1999. 10. 14)

(33)【優先権主張国】フィンランド(FI)

(71)【出願人】

【識別番号】500480089

【氏名又は名称】エイエスエム マイクロケミストリ オーワイ

【住所又は居所】フィンランド国. エフアイエヌ-02630 エスポー, クトヤンティエ 2 ビー

(72)【発明者】

【氏名】ミッコ リタラ

【住所又は居所】フィンランド国. エフアイエヌ-02140 エスポー, アントレアンティエ 8 ビー 4

(72)【発明者】

【氏名】アンッティ ラーツ

【住所又は居所】フィンランド国. エフアイエヌ-00810 ヘルシンキ, ライヴァラーデンカアリ 11 エー 9

(72)【発明者】

【氏名】マルック レスケレ

【住所又は居所】フィンランド国. エフアイエヌ-02130 エスポー, ラウデュンティエ 19 ディー

(72)【発明者】

【氏名】カウポ ククリ

【住所又は居所】エストニア国. イーイー-63304 ポルヴァ, マエ 19-4

(74)【代理人】

【識別番号】100064447

【弁理士】

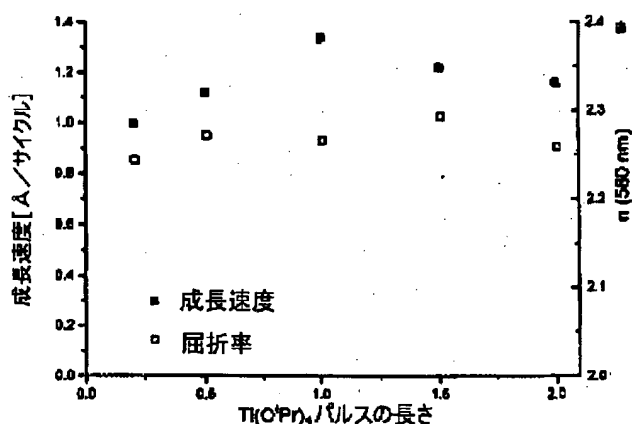
【氏名又は名称】岡部 正夫 (外11名)

要約

(57)【要約】

【課題】基板上に酸化物薄膜を成長させる方法を提供する。

【解決手段】金属原料と酸素原料の交互表面反応で基板上に酸化物薄膜を堆積させるALD法の原理に従った酸化物薄膜の成長方法において、使用する該酸素原料が少なくとも1つの有機リガンドを有するホウ素、シリコンまたは金属の化合物であって、その酸素が少なくとも1つのホウ素、シリコンまたは金属原子に結合しているものである。



請求の範囲

【特許請求の範囲】

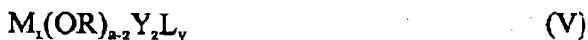
【請求項1】金属原料と酸素原料の交互表面反応で基板上に酸化物薄膜を堆積させるALD法の原理に従った酸化物薄膜の成長方法において、使用する該酸素原料が少なくとも1つの有機リガンドを有するホウ素、シリコンまたは金属の化合物であって、その酸素が少なくとも1つのホウ素、シリコンまたは金属原子に結合しているものであることを特徴とする方法。

【請求項2】該酸素原料が第2の金属原料としてはたらくことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】膜のための該基板がシリコン表面であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】使用する該酸素原料が全体として下記式II～Vで表される化合物である請求項1または2記載の方法。

【化1】



[式中、Mは、元素の周期律表にある何らかの金属、ホウ素および／またはシリコンであり、2以上のMがあるときは互いに同じであっても異なってもよく、xは、原子Mの個数を表す整数であって、1、2、3または4であり、Rは、炭化水素基であり、2以上のRがあるときは互いに同じであっても異なってもよく、aは、金属、ホウ素および／またはシリコンであるMの原子価（または原子価の総和）であり、zは、1～6の整数であって、a-z>0であり、Yは、負の電荷をもったリガンドであり、ただしアルコキシドではなく、Lは、1個～数個の原子を介してMに結合する中性の付加リガンドであり、yは、結合しているリガンドの数を表す。]

【請求項5】原子Mが元素の周期律表の1族、2族、3族、4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族、1

1族もしくは12族に属するか、またはホウ素、アルミニウム、シリコン、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン、タリウム、鉛、ビスマスもしくはポロニウムであることを特徴とする請求項4記載の方法。

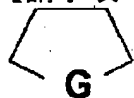
【請求項6】Rが置換もしくは非置換の環式、直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、アミノ、シアノまたはシリル基であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項7】Rが直鎖もしくは分枝鎖 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくはエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第三ブチルおよび／またはイソブチルであることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】リガンドYがβジケトネートまたは対応するイオウもしくは窒素化合物、アルキル好ましくはメチル、エチル、プロピルもしくはイソプロピル、パーフルオロアルキル、ハライド、ハイドライド、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、シッフ塩基、シクロペンタジエニルまたはその誘導体であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項9】リガンドLが、1) 炭化水素、2) 酸素含有炭化水素、3) 窒素含有炭化水素、4) イオウ含有炭化水素、5) リン含有炭化水素、6) ヒ素含有炭化水素、7) セレン含有炭化水素、および／または8) テルル含有炭化水素であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項10】Lが、1) アミンもしくはポリアミン、2) ピピリジン、3) 次式で表されるリガンド【化2】



(VI)

[式中、Gは—O—、—S—または—NR¹であり、R¹は水素、または置換もしくは非置換の環式、直鎖もしくは分枝鎖アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、シアノもしくはシリル基であり、上記式の環を構成する各炭素原子はR¹と同様のものであって互いに同じであっても異なってもよい置換基を有する。]

4) エーテルもしくはポリエーテル、または5) チオエーテルもしくはポリチオエーテルであることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】使用される該酸素原料が、元素の周期律表の中の何らかの金属のアルコキシド、βジケトネート、トリケトネート、トロポロネート、カルボキシレート、エステル、キノン特にオルトキノ錯体、カテコレート錯体もしくはカルバメート、またはこれらの基を2以上有する化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項12】使用される該酸素原料が金属アルコキシドであることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項13】使用される該金属原料が次式VIで表される化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【化3】



(VI)

[式中、M'は、元素の周期律表の中の何らかの金属、ホウ素またはシリコンであり、bは、M'の原子価であり、Xは、負に荷電したリガンドであって、各Xはそれぞれ他のXとは独立に、たとえばハライド(F、Cl、Br、I)、ハイドライド、アルキルアミドNR₂、アルコキシド、アリールオキシド、アルキル、シクロペンタジエニルまたはβジケトネートである。]

【請求項14】該金属原料がアルキル化合物、金属ハライドまたは金属アルコキシドであることを特徴とする上記いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項15】容易に酸化する基板材料上に酸化物薄膜を作製する方法において、該基板材料上にその表面を酸化から保護する酸化物薄膜を、請求項1～14のいずれか記載の方法に従って堆積させ、その膜の成長を他の方法により続けることを特徴とする方法。

【請求項16】該保護酸化物薄膜の厚みが1～20原子層、好ましくは1～10原子層、特に1～5原子層であることを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項17】膜の成長の前に該基板材料の表面からネイティブ酸化物を除去する処理を行うことを

特徴とする上記いずれかの請求項に記載の方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、一般に原子層堆積(ALD)法の名称でも知られている原子層エピタキシー(AL E)法による酸化物膜の製作に関する。製法の技術および装置は、ALCVDTMの商品名でフィンランド国エスプーのASM Microchemistry Oyより商業的に供給されている。本発明は、特に、酸素源として酸素含有有機金属化合物を用いたALD法により酸化物薄膜を製作するための請求項1の序言の製法に関する。

【0002】とどまることのないマイクロエレクトロニクス素子のサイズの減少は、金属酸化物半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)において、SiO₂をもはやゲート酸化物として使用することができない状況に至らしめている。これは、要求される容量を得るために、素子の機能の点からして不利益なほどにトンネル電流が高くなるくらいにSiO₂層を薄くする必要があるからである。この問題を回避するために、SiO₂をより高誘電率の絶縁体に置き換える必要がある。その場合、かかる絶縁体はSiO₂よりも厚い層であってもよい。

【0003】十分高い誘電率を有する材料は多数あるが、前記の絶縁体はシリコン上に以下のように調製されなければならないといった問題がある。—シリコンと絶縁体との間に、式 $1/C(\text{tot}) = 1/C(\text{insulator}) + 1/C(\text{SiO}_2)$ にしたがって全容量を減少させる非常に薄いSiO₂層を形成するか、あるいはSiO₂層を全く形成しない。—シリコンと絶縁体との界面に電氣的に活性なエラー状態、すなわち閾電圧、相互コンダクタンスおよび安定性といったトランジスタ特性に悪影響を有する捕捉された電荷が非常に少ない。—絶縁体の厚さと均一性が正確に制御されている。

【0004】シリコンと絶縁体との界面に薄いSiO₂層がない場合、界面に電氣的に活性なエラー状態が非常に少ない状況をつくるのは困難である。したがって、界面の構造は、SiO₂層の厚さが一原子か二原子であるSi—SiO₂絶縁体であることがもっとも好ましい。

【0005】シリコン上に酸化物膜を堆積する場合、シリコン表面は酸化する傾向があり、厚すぎるSiO₂層を形成する。シリコンの酸化は、製造工程で使用される酸素源との反応、酸化物絶縁体との反応、あるいは酸素の拡散によるものである可能性がある。選択された絶縁体が熱力学的にSiO₂よりも安定な金属酸化物(例えばZrO₂, HfO₂, Al₂O₃)である場合、酸化は堆積工程で使用されている酸素源の影響によってのみ起こる。一方、かかる工程が十分低温で行われる場合、熱力学的に可能な場合であってもSiO₂層の形成は動力学的に阻害されるであろう。

【0006】ALD(ALE, ALCVD)は、例えば米国特許第4058430号から公知の薄膜成長に用いる製法である。かかる製法においては、繰り返し飽和表面反応によって薄膜を堆積させる。これらの反応は、気体または気化させた原材料を反応器中に繰り返して送り込み、かかる原材料のパルス間に不活性ガスで反応器を洗浄することによって行われる(T. Suntola, Thin Solid Films 215(1992)84; Niinisto et al., Materials Science and Engineering B41(1996)23)。膜は繰り返し飽和表面反応によって成長するので、成長は自己制御され、かかる場合に反応サイクルの回数で膜圧を制御するのは正確かつ単純である。ALD法で堆積した膜は、大きな表面積の場合でも全体にわたって膜圧は均一であり、その整合性は優れている。

【0007】ALDにおいて酸化物工程で使用される金属源材料は、多くの種類の金属化合物であり、特にハロゲン化物、アルコキシド、β-ジケトネート、アルキル、シクロペンタジエニル(例えば, M Leskela and M. Ritala, Journal de Physique IV9(1999)Pr8-837; Niinisto et al., Materials Science and Engineering B41(1996)23)。最も一般的に使用される酸素源材料は、水、過酸化水素およびオゾンである。アルコール、酸素および一酸化二窒素も用いられている。これらの中で、酸素は一般的に用いられる600℃より低い温度での反応は非常に不十分であるが、これ以外の酸素源は先に挙げた金属化合物の大部分と非常に反応しやすい。一方、これらの酸素源はシリコン

表面も酸化する可能性があり、それによりシリコンと酸化物膜との間に上述の過度に厚いSiO₂中間層を生成する。

【0008】典型的な金属酸化物と水との原材料の組み合わせの全反応は、下記の形式で表すことができる。

【化4】



【0009】ここで、Mは金属を表し、Rは炭化水素、そしてaは金属Mの原子価である。金属アルコキシドは熱分解することもでき、それによって対応する金属酸化物を生成する。しかし、これはALD法では望ましくない。なぜならば、熱分解によって最も重要な特性—堆積の自己制御—が失われるからである。

【0010】Drozdzらはその論文において、シリコン結晶からなる基盤を塩化クロミル(CrO₂Cl₂)とトリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃)との繰り返しパルスに曝して、アルミニウム酸化物とクロム酸化物とからなる酸化物を生成するALD法を記載している(Drozdz et al., Applied Surface Science 82/83 (1994) 587)。しかしながら、比較的少数の金属オキシ塩化物のみが500°Cより低い温度で揮発性であり、特に500°C以上のプロセス温度は望ましくない半導体産業への応用において、この種のプロセスは有用性が制限されているのが実際である。

【0011】本発明の目的は、従来技術に付随する問題を無くすとともに、ALDによる酸化物薄膜の成長における問題にたいする全く新しい解決法を提供することである。

【0012】本発明は、ALD法において、金属化合物とよく反応するが、基盤の酸化に関してはより活性の低い酸素源材料を使用するというアイディアに基づいている。かかる酸素源としては、酸素原子が金属に結合している有機金属化合物、すなわち少なくとも一つの有機リガンドを含み、金属原子が酸素に結合している化合物が挙げられる。好ましくは金属アルコキシドが使用される。より詳細には、本発明の方法は請求項1の特徴部分に記載されたところにより特徴づけられる。

【0013】本発明によってかなりの利点を得られる。新しい酸素源材料によって、ALDを例えば基盤表面の酸化のように今日の酸素源材料が問題を生じるような用途にも利用することができる。酸素は本発明にかかる金属化合物中の金属に直接結合してしているので、基盤表面の酸化は金属—酸素結合の開裂を前提とする。一方、金属—酸素結合は金属および化合物の種類の選択に影響され得る。したがって、例えば本発明によってALDを用いて酸化物薄膜をシリコン表面上に堆積することができる。酸素含有原材料として使用可能な揮発性有機金属化合物、特に金属アルコキシドは大部分の金属について知られている。したがって、酸化物構造中への各種金属イオンの導入は本発明の方法によって可能である。

【0014】本発明の方法によって膜を迅速に成長させることができる。典型的な成長速度は、温度と原材料によるが、1サイクルあたり約0.1~2 Å、典型的には0.5~1.4 Åである。

【0015】本願の方法により堆積した膜の特性は、他の方法によって堆積した膜の特性に相当するものである。したがって、酸化物薄膜の誘電率は多くのマイクロエレクトロニクス用途に十分なものである。

【0016】以下、添付のグラフを用いて本発明をより詳細に説明する。図1は、Ti(OCH(CH₃)₂)₄ パルス時間の関数として成長速度および屈折率を示す。図2は、Ti(OCH(CH₃)₂)₄ パルス時間の関数としてZr/(Zr+Ti)組成比および塩素残渣(EDX法によって測定される)を示す。

【0017】本発明の方法によって、種々な表面上に酸化物薄膜を堆積することが可能である。例えば、ガラス、鉄またはスチールを被覆することが可能である。半導体材料(例えばガリウム砒素(GaAs)およびシリコン)は膜用の好適な物質である。しかし、本発明の利点は、過剰な酸化は望ましくないが、従来の酸素原料を使用すると酸化される傾向のある表面の処理において最も明かである。したがって、本発明の好ましい態様によれば、本方法は、シリコン表面上に酸化物薄膜を析出させるために使用される。

【0018】ALD法の原理にしたがって、薄膜の析出は、交互表面反応を利用して行われる。これらの反応は、ガス状または気化された原料を反応器に交互に導き、原料パルス間に不活性ガスで反応器をゆすぐことによって実行される。

【0019】本発明の一態様において、酸化物薄膜は、基板表面に吸着されるときに、気化された原料が第2の原料の分子層と反応するような高い温度で、または原料がそのまま吸着されかつ次の行程において基板表面へ導かれる第2の原料と反応するような温度で堆積される。一方、温度を低くして、原料の熱分解が起こらないように、または膜の全成長速度に関する重要性が非常に小さくなるようにすべきである。したがって、金属アルコキシドに関しては、本方法は、約200～600℃で、好ましくは約250～500℃で、行われるということを意味する。

【0020】ALD法において使用される原料については、それらが気化されることができ、この方法のために選択された他の原料と容易に反応する、ということが要求される。

【0021】本発明との関連において、“金属原料”とは、その金属、ホウ素またはシリコン原子が形成された酸化物中にある原料を意味し、“酸素原料”とは、形成する酸化物のための酸素を生じる原料を意味する。しかし、酸素原料は好ましくは第2の金属源となり、この場合においても酸素原料中に存在する金属または半金属が酸化物中に金属原子として存在するということに注意すべきである。一方、金属原料もまた酸素を含むことができ、この場合においても反応して酸化物になる。

【0022】“金属化合物”とは、金属の化合物および、単純には、ホウ素およびシリコンの化合物を意味する。同様な理由で、本発明との関連において、用語“金属”には元素の周期表に規定される金属だけでなく、ホウ素およびシリコンも含まれる。

【0023】本方法に関する限り、“サイクル”または“堆積サイクル”は、金属原料を反応器に供給し、反応器を不活性ガスでゆすぎ、酸素原料を反応器に供給し、そして反応器を不活性ガスでゆすぎ一連の行程を示す。ゆすぎの代わりに、次の原料の供給の前に吸入排出によって前の原料を反応器から全部取り出すことができる。

【0024】酸素原料は、関連する種類の揮発性化合物を形成することができる周期表のあらゆる金属のアルコキシド、ジケトネート、トリケトネート、トロポロネート、カルボキシレート、エステル、キノン（特にオルトキノン錯体）、カテコレート錯体、またはカルバメートである。同様に、他と異なる少なくとも一つの基が金属に結合している有機金属化合物を使用することも可能である。

【0025】好ましくは、使用される酸素原料は下記式の化合物である。

式II $M_x(OR)_a$ (II) 式III $M_x(OR)_{a-z}Y_z$ (III) 式IVまたは $M_x(OR)_aL_y$ (IV) 式V $M_x(OR)_{a-z}Y_zL_y$ (V) 【0

026】上記式II～Vにおいて、Mは、元素周期表のあらゆる金属、ホウ素およびシリコンであり、相互に同一であっても異なってもよい、xは、M原子の数を表す整数であり、1、2、3または4である、Rは、炭化水素基であり、同じであっても異なってもよい、aは、金属、ホウ素および/またはシリコンの原子価（原子価の合計）である、zは、整数1～6であり、この場合において $a-z > 0$ である、Yは、負の電荷を有するリガンドであるが、アルコキシドではない、Lは、中性の付加物リガンドであり、その原子の一つまたはいくつかによってMに結合している、そしてyは、整数1～6であり、結合するリガンドの数を示す。

【0027】式II～Vは概略の式である。分子レベルでは、化合物はダイマー、トリマーまたはテトラマーのようなオリゴマーであることができる。金属Mは、元素の周期表のIUPAC推奨族分類による族1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12に属するか、またはホウ素、アルミニウム、シリコン、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン、タリウム、鉛、ビスマスまたはポロニウムである。また、金属はランタニドであってもよいことに注意すべきである。したがって、金属は、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ヨーロッパリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ツリウム、ルテチウム、アクチニウム、トリウム、プロトアクチニウム、ウラニウム、ネプチニウム、プルトニウム、アメリシウム、キュリウム、バークリウム、カルホニウム、アインスタニウム、フェルミウム、メンデレビウム、ノーベリウム、ローレンシウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナ、銅、銀、金、亜鉛、カドミウムまたは水銀である。

【0028】一般には、チタン、ジルコニウム、タンタル、ハフニウム、ニオブ、アルミニウム、シリコン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、ビスマスまたはイットリウム、またはそれらの混合物の酸化物を成長させることが望ましい。

【0029】好ましくは、チタン、ジルコニウム、タンタル、ハフニウム、ニオブ、アルミニウムまたはシリコン、またはそれらの混合物の酸化物を成長させる。一つの同一の化合物は、同じ金属のいくつかの原子またはいくつかの異なる金属原子を有することができる。一般的に、最大で四つの金属原子、および最大で二つの異なる金属がある。好ましくは、一つまたは二つの金属原子がある。

【0030】Rは、置換されているまたは置換されていない、環状、直鎖状または分枝鎖状の、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、アミノ、シアノまたはシリル基である。一般的には、Rは直鎖または分枝鎖のC₁-C₁₀アルキルである。好ましくは、Rは、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチルまたはイソブチルである。

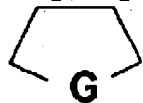
【0031】本発明の好ましい態様によれば、使用される酸素原料は、式IIIによる金属アルコキシド、特に第2または第3アルコキシドである。好ましい化合物の例として、タンタルペンタエトキシド(Ta(OC₂H₅)₅)、チタンテトライソプロポキシド(Ti(OCH(CH₃)₂)₄)、アルミニウムトリエトキシド(Al(OC₂H₅)₃)およびアルミニウムトリイソプロポキシド(Al(OCH(CH₃)₂)₃)が挙げられる。

【0032】式IIおよびVによる化合物中のリガンドYは、β-ジケトンまたは相当するイオウまたは窒素化合物、水素化合物、アルキル、特にメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピル、ペルフルオロアルキル、ハロゲン化合物、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、シッフ塩基、シクロペンタジエニルまたはその誘導体が好ましい。

【0033】特に好ましいYは、フッ化物、臭化物、塩化物またはヨウ化物のようなハロゲン化合物、水素化合物、メチル、エチル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオネート、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタンジオネート、4, 4'-(エタン-1, 2-イジリイミド)ビス(ペント-3-エン-2-オン)、ペンタメチルシクロペンタジエニル、2, 4-ペンタンジオネートまたは1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオネートである。

【0034】式IVおよびVによる化合物中のリガンドLは、(i)炭化水素、(ii)酸素含有炭化水素、(iii)窒素含有炭化水素、(iv)イオウ含有炭化水素、(v)リン含有炭化水素、(vi)ヒ素含有炭化水素、(vii)セレン含有炭化水素および/または(viii)テルル含有炭化水素が好ましい。

【0035】最も好ましいLは、(a)アミンまたはポリアミン、(b)ピピリジン、(c)下記式で表されるリガンド:【化5】



(VI)

(式中、Gは-O-、-S-、または-NR¹-、ここでR¹は水素または置換もしくは非置換の環式、直鎖もしくは分枝鎖のアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシ、チオ、シアノまたはシリル基である。R¹の環式または芳香族環は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。式VI中のリガンドはまた、炭素原子に結合した、水素またはR¹様置換基のいずれかを有していてもよい。)

(d)エーテル、ポリエーテル、チオエーテルまたはポリチオエーテルである。

【0036】ALDプロセス中では金属-酸素結合は破壊されないが、そのかわりにO-R結合、すなわち、特にアルコキシドの場合には酸素-炭素結合が破壊される。金属-酸素結合を強固にするような金属を選択することにより、基板表面の酸化を防止、あるいは、少なくとも最小化することができる。一般的に、たとえば特にアルコキシドにおいては、金属-酸素結合は熱力学的に非常に強固であり、たとえばチタンアルコキシドにおいては、力学的には不安定であるが、リガンド交換反応が起こるのを可能とするための平均的なTi-O結合エネルギーは104kcal/molである。

【0037】酸化物薄膜に使用する金属原料は、元素の周期律表の上記したいずれの金属の化合物でもよい。金属原料は、代表的には上記いずれかの金属の式VIIIによる化合物である。

【化6】

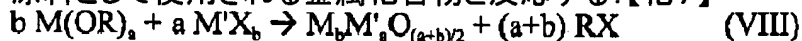
M'X_n (VII)

【0038】式VII中、M'は、前述のように、元素の周期律表のいずれかの金属またはホウ素またはシリ

コンであり、bはM'の原子価であり、Xは負に帯電したリガンド、たとえばハロゲン化物(F、Cl、Br、I)、水素化物、アルキルアミドNR₂、アルコキシド、アリールオキシド、アルキル、シクロペンタジエニル、またはβ-ジケトネートである。Xは相互に同一もしくは異なってもよい。

【0039】好ましい化合物の種類は金属によって変化するが、一般的にはハロゲン化物、特に塩化物であるか、またはアルコキシドが最も好ましく用いられる。

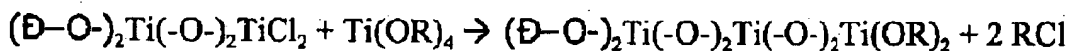
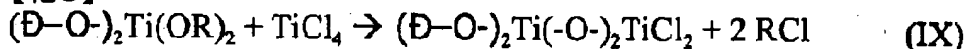
【0040】本発明の第1の好ましい態様によれば、ALDプロセス中で、酸素原料だけでなく第2の金属原料として、酸素含有有機金属化合物(M(OR)₂)が使用される。酸素含有有機金属化合物は、金属原料として使用される金属化合物と反応する：【化7】



金属MとM'は、相互に同一または異なってもよいことに留意されたい。使用される化合物は、たとえば金属アルコキシドおよび金属のアルキル化合物であってもよい。

【0041】本発明の第1の態様によれば、同一金属が酸素原料および金属原料中で使用され、その場合、たとえばTiO₂は下記の交互表面反応を介して成長する。

【化8】

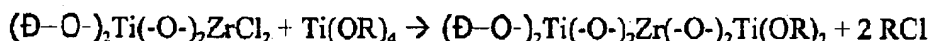
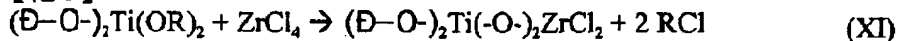


(X)

ここで、D-は表面および(D-O-)₂Ti(-O-)₂Ti(-O-)₂Ti(OR)₂ = (D-O)₂Ti(OR)₂を表す。すなわち、表面組成物に関しては、2段階反応サイクルの終端で初期段階に到達し、膜厚は表面組成物の量によって増加し、また膜厚は単位Ti(-O-)₂Ti(-O-)₂の量によって増加する。

【0042】本発明の第2の好ましい態様によれば、異なる金属が使用され、その場合、さらに複雑な酸化物の構造が成長できる。たとえば、式XIおよびXIIIに従って、ZrCl₄を金属原料として使用でき、チタンの有機金属化合物を酸素原料として使用できる。

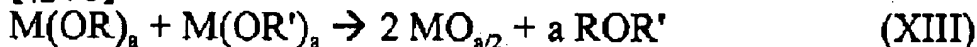
【化9】



(XII)

【0043】本発明の第3の好ましい態様によれば、金属原料は酸素も含む。この場合、原料は2つのアルコキシドであることが好ましい。2つのアルコキシドの反応において、酸化物形成の際、原料のどちらが酸素を導入しているかを述べることは不可能である。しかし、アルコキシド中に存在する酸素の一部が、たとえば式XIIIに示されるように、一方または両方が酸化物と結合せずに、系に存在することは明らかである。

【化10】



ここで、R'は上記式II～V中のRと同一である。RとR'は相互に同一でも異なってもよい。

【0044】本発明による1つの選択肢は、2つの金属アルコキシドが互いに反応することであり、この場合、金属は相互に同一でも異なってもよい。

【0045】本発明の方法による第4の好ましい態様は、容易に酸化する基板材料の表面に、代表的には20以下の、好ましくは10以下の、特に好ましくは約1～5原子層の保護層を堆積させることであ

る。基板が堆積したフィルムで覆われている場合、他の方法、たとえば酸素原料として水もしくは過酸化水素を使用して、堆積を継続する。他の方法によって成長したフィルムは、その構造または組成によって、保護酸化物薄膜と同一であっても異なってもよい。本態様による手順によれば、たとえば膜成長速度および／または膜の純度を最適化することができる。

【0046】本発明の第5の好ましい態様によれば、膜の成長前に自然酸化物を除去するため、代表的にはシリコンである基板材料を処理する。シリコン表面をHF溶液中でエッチングし、イオン交換水で洗浄し、送風乾燥する処理を行えば、自然酸化物は除去され、表面は水素末端基化される。他の選択肢は、露出したシリコン表面を残したまま、自然酸化物を昇華させるように、UHV条件下でシリコン基板を加熱し、その後、空気にさらすことなく、本発明の方法によって酸化物膜を堆積させるALE反応器に、不活性的に基板を移す。以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するものである。

【0047】実施例1 Ta_2O_5 膜をフロー型F-120ALE反応器(ASM Microchemistry Oy製)内で275及び325°Cにて成長させた。用いられた原料はタンタルペンタクロリド(TaCl_5)及びタンタルペンタエトキシド($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)であった。 TaCl_5 はそれを90°Cに、そして $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ はそれを105°Cにそれぞれ加熱することによって反応器内にて気化させた。

【0048】 Ta_2O_5 膜の成長は交互の TaCl_5 及び $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ のパルスによりALEプロセスの原理に従って実行された。パルスの継続時間は0.3s(TaCl_5)及び0.7s($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)であった。そして、続く洗浄時間はそれぞれ0.2s及び1.0sであった。堆積温度は275及び325°Cであった。

【0049】膜は0.13Å/サイクル(275°C)及び0.5Å/サイクル(325°C)の速度で成長した。XRD測定によればそれらは非晶質であった。TOF-ERDA(飛翔時間弾性反跳及び検出分析(Time-of-Flight Elastic Recoil and Detection Analysis))及びEDX(エネルギー分散方式X線分光法(Energy dispersive x-ray spectroscopy))の測定によれば、275°Cで成長した厚さ160nmの膜は凡そ6.0原子%の塩素を含有し、構造体ITO/ Ta_2O_5 /Al(ITO=インジウム-酸化スズ)から測定されたものとしてのその誘電率は相対的に低く、18であった。かわって、325°Cで成長した厚さ250nmの膜は3原子%未満の塩素を含有しその誘電率は23であった。それら膜の屈折率は2.08(275°C)及び2.17(325°C)であった。

【0050】実施例2 $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ 膜を実施例1にて述べたALE反応器内で300°Cにて成長させた。用いられた原料はジルコニウムテトラクロリド(ZrCl_4)及びチタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)であった。 ZrCl_4 はそれを170°Cに、そして $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ はそれを40°Cにそれぞれ加熱することによって反応器内にて気化させた。

【0051】 $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ 膜の堆積は交互の ZrCl_4 及び $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ のパルスによりALEプロセスの原理に従って実行された。 ZrCl_4 の誘電率は0.2sにて一定に維持され、 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ パルスの長さは0.2乃至2.0sの範囲内で変化した。パルス間の洗浄時間は0.5sであった。

【0052】図1は成長速度、屈折率、及びZr/(Zr+Ti)組成比及びEDX法によって決定された塩素残留物が $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ パルス時間に従って如何に変化したかを示している。0.5sを越えての $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ パルスでは、成長速度(1.2Å/サイクル)と組成(Zr/(Zr+Ti)0.45)両方が一定であった。全ての膜の塩素残留物は1原子%を下回った。そのプロセスにて達成された成長速度は、原料として水を用いた類似のプロセスすなわち $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4-\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{ZrCl}_4-\text{H}_2\text{O}$ において達成された成長速度0.3Å/サイクル及び0.5Å/サイクルよりも実質的に高かった。XRD測定によれば、膜は非晶質であった。構造体ITO/ $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ /Aから測定された誘電率は43であった。

【0053】実施例3原料としてアルミニウムトリクロリド(AlCl_3)とアルミニウムトリエトキシド($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)かアルミニウムトリイソプロポキシド($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$)のいずれかを用いて、実施例1及び2によるプロセスにより Al_2O_3 膜を成長させた。用いた気化温度は80°C(AlCl_3)、135°C($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)及び110°C($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$)であった。アルミニウムエトキシドを用いた場合には、 Al_2O_3 膜は

300°Cでは成長しなかったが400°Cでは0.7 Å/サイクルの成長速度を達成した。かわって、アルミニウムイソプロポキシドを用いた場合は、既に300°Cで0.7 Å/サイクルの速度での成長を得た。各々の場合において、凡そ2原子%の塩素が膜内に残った。

【0054】実施例4二つのアルミニウムアルコキシドすなわちアルミニウムトリエトキシド及びアルミニウムイソプロポキシドを原料として用いて、これまでの実施例によるプロセスにより Al_2O_3 膜を成長させた。堆積温度は300°Cであり得られた成長速度は1.2 Å/サイクルであった。

【0055】実施例5トリメチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)及びアルミニウムトリイソプロポキシドを原料として用いて、これまでの実施例によるプロセスにより Al_2O_3 膜を成長させた。堆積温度は300°Cであり得られた成長速度は1.3 Å/サイクルであった。

【0056】実施例6原料として ZrCl_4 (気化温度170°C)及び加熱された配管を経て外部の熱的に制御された(45°C)源から反応器へと供給されたシリコンテトラエトキシド($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を用いて、これまでの実施例によるプロセスにより $\text{Zr}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ を成長させた。堆積温度は500°Cであった。この場合1.0 sの原料パルスと0.5 sの洗浄により得られた成長速度は0.5 Å/サイクルで、膜は凡そ20原子%のジルコニウム、13原子%のシリコン、64原子%の酸素、2原子%の塩素、そして0.1原子%未満の炭素と水素を含有した。

図の説明

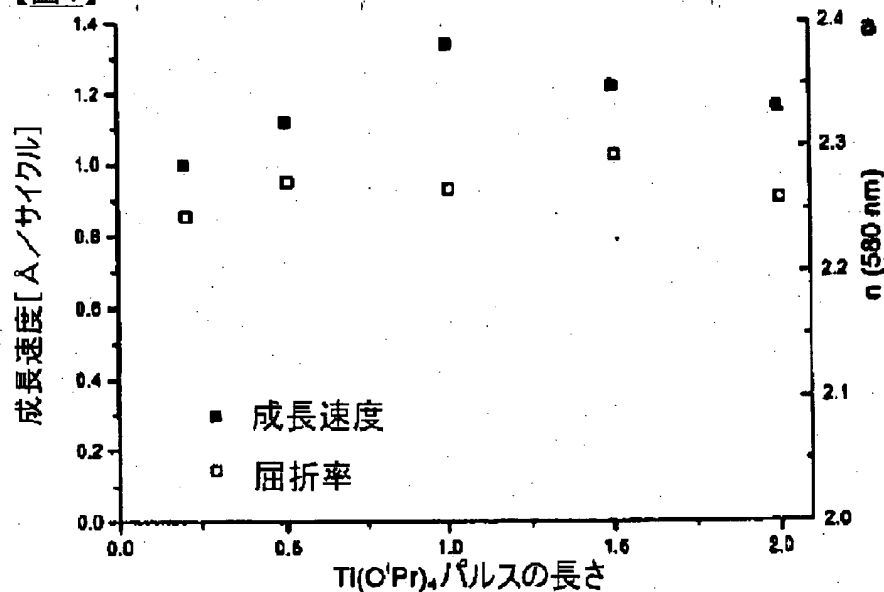
【図面の簡単な説明】

【図1】成長速度および屈折率を $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ パルス時間の関数として表す。

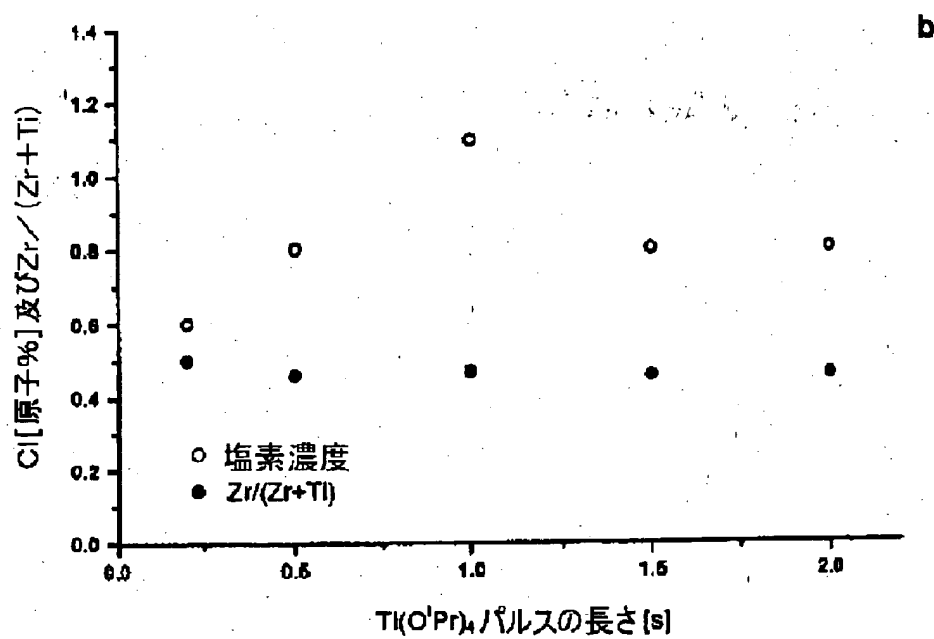
【図2】Zr/(Zr+Ti)組成比および塩素残渣(EDX法によって測定される)を表す。

図面

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)